

BEST AVAILABLE COPY

L1 ANSWER 1 OF 3 WPINDEX COPYRIGHT 2005 THE THOMSON CORP on STN  
AN 2003-8&4552 [82] WPINDEX  
DNN N2003-706018 DNC C2003-251972

TI Substrate processing method for manufacture of semiconductor device, involves reducing metal oxide in thin film by electron discharged during ionization of metal in metal layer.

DC L03 U11

PA (DNIS) DAINIPPON SCREEN SEIZO KK

CYC 1

PI JP 2003273068 A 20030926 (200382)\*

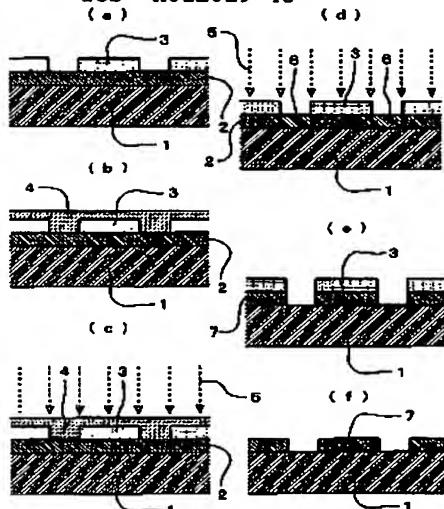
4 H01L021-306 <--

ADT JP 2003273068 A JP 2002-75909 20020319

PRAI JP 2002-75909 20020319

IC ICM H01L021-306

ICS H01L029-43



AB JP2003273068 A UPAB: 20031223

NOVELTY - Metal layer (4) having large ionization tendency is formed on a high dielectric thin film (2) provided on a semiconductor wafer (1). Metal in the metal layer is ionized and the metal oxide in the thin film is reduced by the electron discharged during the ionization of the metal at the time of etching the thin film and the metal layer using an acid (5).

USE - For processing substrate in manufacture of semiconductor device.

ADVANTAGE - Enables to etch the high dielectric thin film easily and improves processing through put by reducing metal oxide in the thin film.

DESCRIPTION OF DRAWING(S) - The figure shows the partial expanded sectional view of the processing method for substrate.

silicon wafer 1

high dielectric thin film 2

metal layer 30 resist film(4)

acid 5

hafnium 6

high dielectric insulation film 7

Dwg.1/1

FS CPI EPI

FA AB; GI

MC CPI: L04-C07

EPI: U11-C07C2

(19)日本国特許庁 (JP)

## (12)公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2003-273068

(P 2 0 0 3 - 2 7 3 0 6 8 A)

(43)公開日 平成15年9月26日(2003.9.26)

(51)Int.CI.

H01L 21/306  
29/43

識別記号

F I

H01L 21/306  
29/62

テマコード (参考)

D 4M104  
5F043

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全4頁)

(21)出願番号 特願2002-75909(P 2002-75909)

(22)出願日 平成14年3月19日(2002.3.19)

(71)出願人 000207551

大日本スクリーン製造株式会社  
京都府京都市上京区堀川通寺之内上る4丁  
目天神北町1番地の1

(72)発明者 永見 宗三

京都市上京区堀川通寺之内上る4丁目天神  
北町1番地の1 大日本スクリーン製造株  
式会社内

(74)代理人 100088948

弁理士 間宮 武雄

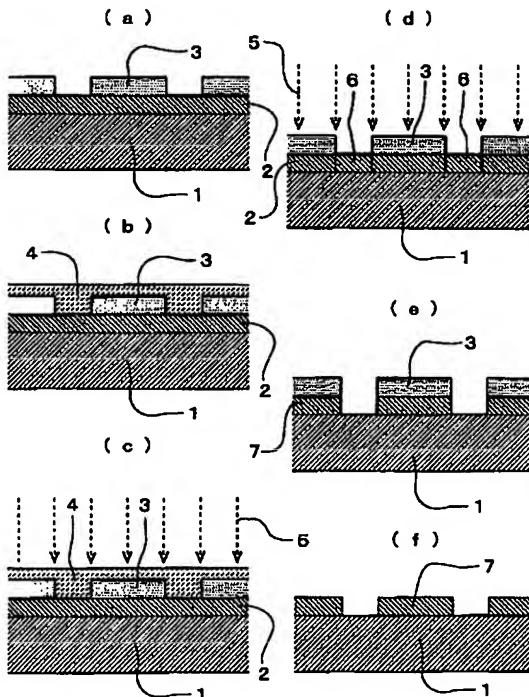
最終頁に続く

## (54)【発明の名称】基板処理方法

## (57)【要約】

【課題】 従来の方法ではエッティングが困難であった高誘電体材料で形成された薄膜を容易にエッティングすることができる方法を提供する。

【解決手段】 ウエハ1上に形成された高誘電体薄膜2の被エッティング面に、高誘電体薄膜を成す金属酸化物の金属元素よりイオン化傾向の大きい金属の層4を被着形成し、金属層に対し酸5を供給して金属をイオン化させ、金属のイオン化に伴って放出された電子によって金属酸化物を還元させ、金属酸化物の還元によって生成した金属体6を酸によって溶解させる。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 基板上に形成された金属酸化物から成る高誘電体薄膜をエッティングする基板処理方法において、前記高誘電体薄膜の被エッティング面に、高誘電体薄膜を成す金属酸化物の金属元素よりイオン化傾向の大きい金属の薄膜もしくは層を被着形成し、その金属薄膜もしくは金属層に対し酸を供給して金属をイオン化させ、その金属のイオン化に伴って放出された電子によって前記金属酸化物を還元させ、その金属酸化物の還元によって生成した金属体を酸によって溶解させることを特徴とする基板処理方法。

【請求項2】 前記金属層が金属粉末の層である請求項1記載の基板処理方法。

【請求項3】 前記高誘電体薄膜が酸化ハフニウムから成る請求項1または請求項2記載の基板処理方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 この発明は、半導体ウエハ等の基板上に形成された高誘電体薄膜、特に酸化ハフニウム、酸化ジルコニウムなどのように通常の方法ではエッティングが困難である金属酸化物から成る高誘電体薄膜をエッティングすることができる基板処理方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 例えば半導体デバイスにおいて、ゲート絶縁膜を薄膜化してチップのダウンサイ징を図るために、ゲート絶縁膜に酸化ハフニウム、酸化ジルコニウム等の高誘電体材料を用いることが不可欠であると考えられている。高誘電体材料、例えば酸化ハフニウムで形成された薄膜をエッティングするには、従来、酸化ハフニウムが形成された基板をエッティング液中に浸漬させて処理するようにしていた。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】 ところが、酸化ハフニウムは化学的に非常に安定しているので、従来の方法ではエッティングが困難である。このため、ゲート絶縁膜の材料として酸化ハフニウムを用いた場合には、酸化シリコンを用いた場合に比べてエッティングレートが低く、処理のスループットが相当低下することになる。このような事情もあって、現状では、ゲート絶縁膜の材料として酸化シリコンを酸化ハフニウムで完全に代替するまでには未だ至っていない。

【0004】 この発明は、以上のような事情に鑑みてなされたものであり、従来の方法ではエッティングが困難であった高誘電体材料で形成された薄膜を容易にエッティングすることができる基板処理方法を提供することを目的とする。

## 【0005】

【課題を解決するための手段】 請求項1に係る発明は、基板上に形成された金属酸化物から成る高誘電体薄膜をエッティングする基板処理方法において、前記高誘電体薄

膜の被エッティング面に、高誘電体薄膜を成す金属酸化物の金属元素よりイオン化傾向の大きい金属の薄膜もしくは層を被着形成し、その金属薄膜もしくは金属層に対し酸を供給して金属をイオン化させ、その金属のイオン化に伴って放出された電子によって前記金属酸化物を還元させ、その金属酸化物の還元によって生成した金属体を酸によって溶解させることを特徴とする。

【0006】 請求項2に係る発明は、請求項1記載の方法において、前記金属層が金属粉末の層であることを特徴とする。

【0007】 請求項3に係る発明は、請求項1または請求項2記載の方法において、前記高誘電体薄膜が酸化ハフニウムで形成されたことを特徴とする。

【0008】 請求項1に係る発明の基板処理方法によると、高誘電体薄膜の被エッティング面に金属薄膜もしくは金属層を被着形成した後、その金属薄膜もしくは金属層に対し酸を供給して金属を溶解させる。この金属は、高誘電体薄膜を成す金属酸化物の金属元素よりイオン化傾向が大きいので、金属イオンとなる。このイオン化に伴って金属から電子が放出されるが、金属薄膜もしくは金属層と高誘電体薄膜の被エッティング面とは接觸しているため、放出された電子は高誘電体薄膜へ移動し、この電子の授受反応によって金属酸化物が還元させられる。そして、この還元反応によって金属酸化物はより反応性の高い金属体となり、この金属体は、酸によって容易に溶解させることができる。このように、化学的に安定な金属酸化物が反応性の高い金属体に変化することにより、高誘電体薄膜の被エッティング面が容易にエッティングされることとなる。

【0009】 請求項2に係る発明の方法では、高誘電体薄膜の被エッティング面に金属粉末を満遍なく塗布することにより、高誘電体薄膜の被エッティング面に金属層が被着形成される。

【0010】 請求項3に係る発明の方法では、高誘電体薄膜を成す化学的に安定な酸化ハフニウムが反応性の高い金属ハフニウムに変化することにより、高誘電体薄膜の被エッティング面が容易にエッティングされる。

## 【0011】

【発明の実施の形態】 以下、この発明の好適な実施形態について図1を参照しながら説明する。

【0012】 図1は、この発明の実施形態の1例を示し、基板処理方法における一連の工程を説明するための一部拡大断面図である。

【0013】 図1の(a)は、基板、例えばシリコンウエハ1の表面に金属酸化物から成る高誘電体薄膜2が被着形成され、高誘電体薄膜2上に、所定パターンを有するレジスト膜3が被着形成された状態を示している。高誘電体薄膜2を形成する金属酸化物は、例えば酸化ハフニウム( $HfO_2$ )や酸化ジルコニウム( $ZrO_2$ )であり、その他では $HfAlO_x$ 、 $ZrAlO_x$ 、 $HfS$

iO<sub>x</sub>、ZrSiO<sub>x</sub>などである。これらの金属酸化物の薄膜はいずれも、従来の方法ではエッチングが困難なものであるが、以下では、高誘電体材料として酸化ハフニウムを用いた場合を例にとって説明することにする。

【0014】図1の(a)に示した状態のウエハ1に対し、図1の(b)に示すように、高誘電体薄膜2の被エッチング面(レジスト膜3によって被覆されていない露出面)に接触し被エッチング面を被覆するように金属薄膜もしくは金属層(以下では金属層4として説明する)をレジスト膜3上に被着形成する。金属層4は、例えば金属粉末をレジスト膜3上へ満遍なく塗布し金属粉末によって高誘電体薄膜2の被エッチング面全体を完全に被覆するようにして形成される。金属層4(もしくは金属薄膜)の形成方法は、それ以外の方法であっても勿論よいが、高誘電体薄膜2の被エッチング面に金属層4の下面が接触していることが必要である。この工程で使用する金属は、ハフニウムよりイオン化傾向の大きいもの、例えば亜鉛、カリウム、ナトリウム、カルシウムなどである。以下では、亜鉛を用いた場合を例にとって説明する。

【0015】次に、図1の(c)に示すように、金属層4上へ酸5を供給して亜鉛を溶解させる。酸としては、例えば塩酸、硫酸、フッ酸などが使用される。このとき、金属層4を形成する亜鉛は、高誘電体薄膜2を形成するハフニウムよりイオン化傾向が大きいので、イオン化して亜鉛イオンとなる。この亜鉛のイオン化に伴い、亜鉛から電子が放出される。この放出された電子は、金属層4と高誘電体薄膜2の被エッチング面とが接触しているため、その接触面を通じて高誘電体薄膜2へ移動する。そして、酸化ハフニウムとの間での電子授受反応によって酸化ハフニウムが還元される。これにより、図1の(d)に示すように、金属層4と接触していた高誘電体薄膜2の被エッチング面の酸化ハフニウムがより反応性の高い金属ハフニウム6となる。このとき、酸化ハフニウムが還元される酸化還元電位は、プロトン(H<sup>+</sup>)が水素となる酸化還元電位よりも(また酸化シリコンが還元される酸化還元電位よりも)低いので、亜鉛粉末と酸化ハフニウムとが接触しておれば酸化ハフニウムの還元反応が優先的に行われることになる。

【0016】金属層4を形成していた亜鉛が溶解した後も引き続きウエハ1上へ酸を供給し、酸化ハフニウムの還元反応によって生成した金属ハフニウム6を酸によって溶解させる。これにより、図1の(e)に示すように、金属ハフニウム6が溶解して除去されレジスト膜3で被覆されている部分の酸化ハフニウムが残った高誘電体絶縁膜7が得られる。そして、ウエハ1に純水を供給して残渣を除去した後、さらに高誘電体絶縁膜7上からレジスト膜3を剥離することにより、図1の(f)に示すように、所定パターンを有する高誘電体絶縁膜7が被

着形成されたウエハ1が得られる。

【0017】以上のような一連の工程を経ることにより、化学的に安定な酸化ハフニウムを反応性の高い金属ハフニウムに変えて、高誘電体薄膜2の被エッチング面を容易にエッチングすることができる。そして、従来は反応律速となっていた酸化ハフニウムのエッチング工程が無くなつたので、エッチングの処理時間を短縮してスループットを向上させることができる。

【0018】なお、上記実施形態では酸として塩酸、硫酸、フッ酸などを挙げたが、酸としては硫酸またはフッ酸を用いることが好ましい。これは、塩酸よりも硫酸やフッ酸の方が、高誘電体薄膜2を形成する金属酸化物に対するエッチングレートが高いからである。

【0019】また、金属層4に作用させる酸と高誘電体薄膜2に作用させる酸とは、同種でもよいし異種でもよい。例えば、金属層4には塩酸を供給し、金属層4が溶解した後は、高誘電体薄膜2にフッ酸または硫酸を供給してもよい。この場合、比較的取扱いが容易で安価な塩酸によって高誘電体薄膜2を還元し、エッチングレートの高いフッ酸または硫酸によって高誘電体薄膜2をエッチングするので、処理コストを抑制することができるとともに、迅速に処理を完了させることができる。

#### 【0020】

【発明の効果】請求項1に係る発明の基板処理方法によると、従来の方法ではエッチングが困難であった高誘電体材料で形成された薄膜を容易にエッチングすることができ、処理のスループットを向上させることができる。

【0021】請求項2に係る発明の方法では、高誘電体薄膜の被エッチング面に形成された金属粉末の層を酸で溶解させることにより、高誘電体薄膜を成す化学的に安定な金属酸化物を還元させて反応性の高い金属体に変えることができる。

【0022】請求項3に係る発明の方法では、高誘電体薄膜を成す化学的に安定な酸化ハフニウムを反応性の高い金属ハフニウムに変化させることにより、高誘電体薄膜の被エッチング面を容易にエッチングすることができる。

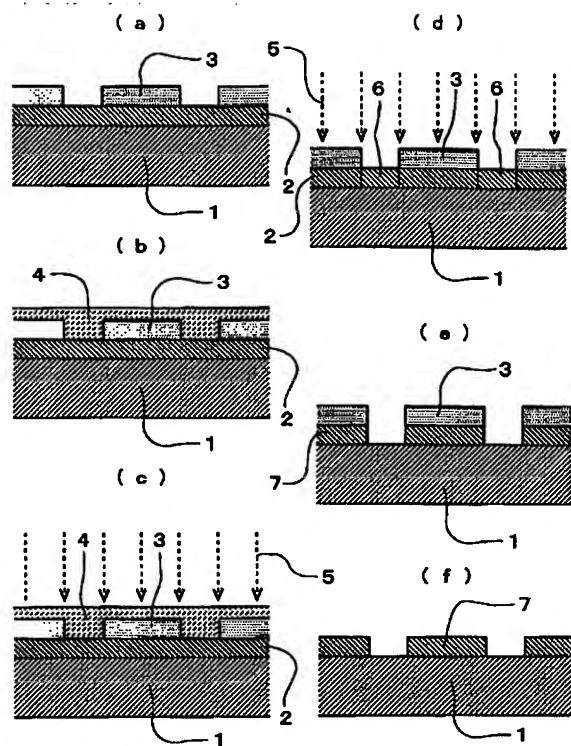
#### 【図面の簡単な説明】

【図1】この発明の実施形態の1例を示し、基板処理方法における一連の工程を説明するための一部拡大断面図である。

#### 【符号の説明】

- 1 シリコンウエハ
- 2 高誘電体薄膜
- 3 レジスト膜
- 4 金属層
- 5 酸
- 6 金属ハフニウム
- 7 高誘電体絶縁膜

【図1】




---

フロントページの続き

(72)発明者 大澤 篤史

京都市上京区堀川通寺之内上る4丁目天神  
北町1番地の1 大日本スクリーン製造株  
式会社内

Fターム(参考) 4M104 CC05 EE03 EE16 GG09 GG10

GG14

5F043 AA26 AA37 BB18